

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
9. September 2005 (09.09.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/082968 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08G 18/48**,
18/10

(DE). LEHNERT, Erich [AT/DE]; Elisabethstr. 1, 82140
Olching (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/001756

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
19. Februar 2005 (19.02.2005)

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ,
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA,
ZM, ZW.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 009 939.1
26. Februar 2004 (26.02.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BIEDERMANN**,
Anja [DE/DE]; Schlosswiese 7, 49356 Diepholz (DE).
PRETZSCH, Regina [DE/DE]; Am Schloss 26, 32351
Stemwede-Haldem (DE). **SCHÜTTE**, Markus [DE/DE];
Georgstr. 2, 49074 Osnabrück (DE). **EGBERS**, Gitta
[DE/DE]; Weidenstr. 17, 49080 Osnabrück (DE).
SCHMALKUCHE, Cord [DE/DE]; Landsbergerstr. 62,
82110 Germering (DE). **SCHWARZ**, Marc [DE/DE];
Ordenslandstr. 35a, 82140 Olching (DE). **POHL**, Wolf-
gang [DE/DE]; Schleissheimer Str. 182, 80797 München

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: SWELL-RESISTANT POLYURETHANE INTEGRAL FOAMS

(54) Bezeichnung: QUELLBESTÄNDIGE POLYURETHANINTEGRALSCHAUMSTOFFE

(57) Abstract: The invention relates to swell-resistant polyurethane integral foams that can be obtained by reacting polyisocyanate prepolymers (a) with a polyol mixture (b) containing a polyether polyol (b1) based on a difunctional starter molecule and a polyether polyol (b2) based on a trivalent to pentavalent starter molecule. The polyols (b1) and (b2) are produced by alkoxylation with ethylene oxide (described in the description as PO), and have an ethylene oxide content of more than 50 wt. %, at least 5 % of the ethylene oxide being present in the form of an EO end cap.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft quellbeständige Polyurethanintegralschaumstoffe, erhältlich durch Umsetzung von Polyisocyanatprepolymeren (a) mit einer Polyolmischung (b), enthaltend ein Polyetherpolyol (b1) auf Basis eines difunktionellen Startermoleküls und einem Polyetherpolyol (b2) auf Basis eines drei bis fünfwertigen Startermoleküls, wobei die Polyole (b1) und (b2) durch Alkoxylierung mit Ethylenoxid (nachfolgend als EO bezeichnet) und Propylenoxid (nachfolgend als PO bezeichnet) hergestellt werden, einen Ethylenoxidgehalt von mehr als 50 Gew.-% aufweisen und mindestens 5 % des Ethylenoxids als EO-Endcap vorhanden sind.



WO 2005/082968 A1

Quellbeständige Polyurethanintegralschaumstoffe

Beschreibung

- 5 Die Erfindung betrifft quellbeständige Polyurethanintegralschaumstoffe, erhältlich durch Umsetzung von Polyisocyanatprepolymeren (a) mit einer Polyolmischung (b), enthaltend ein Polyetherpolyol (b1) auf Basis eines difunktionellen Startermoleküls und einem Polyetherpolyol (b2) auf Basis eines drei bis fünfwertigen Startermoleküls, wobei die Polyole (b1) und (b2) durch Alkoxylierung mit Ethylenoxid (nachfolgend als EO
10 bezeichnet) und Propylenoxid (nachfolgend als PO bezeichnet) hergestellt werden, einen Ethylenoxidgehalt von mehr als 50 Gew.-% aufweisen und mindestens 5 % des Ethylenoxids als EO-Endcap vorhanden sind.

- 15 Integralschaumstoffe aus Polyurethan (PUR) sind seit langem bekannt und haben eine Reihe technologisch nutzbarer Eigenschaften wie z.B. Elastizität, energieabsorbierende oder wärmeisolierende Eigenschaften bei gleichzeitig geringem Gewicht. Zu den vielseitigen Einsatzfeldern zählen u.a. Schuhsohlen, Lenkräder oder Dämpfungselemente für die Automobilindustrie. Im Bereich Arbeitssicherheitsschuhe werden standardmäßig Schuhsysteme auf Polyesterolbasis eingesetzt, die die
20 Anforderungen nach DIN EN 344-1 erfüllen. Allerdings haben Polyesterolsysteme nur eine begrenzte Hydrolysestabilität. Systeme auf Polyetherolbasis weisen eine erheblich bessere Hydrolysestabilität auf, erfüllen jedoch nicht die Anforderungen bezüglich Quellbeständigkeit gegen Benzin.
- 25 WO 99/07761 beschreibt Polyurethanweichschaumstoffe für Schuhsohlen, die durch ein Polyetherolgemisch hergestellt worden sind, das aus einem Polyetherol mit EO-Gehalt von mehr als 25 % und EO-Endcap und einem statistischem EO/PO-Polyetherol mit EO-Gehalt von mehr als 60 % bestehen. "EO" wird hier als Kürzel für die Wiederholeinheit $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ und "PO" für $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ genutzt. Die Schrift gibt
30 keinen Hinweis auf vorteilhafte Hydrolyse- oder Quelleigenschaften, ferner sind die offenbarten Systeme nicht vorteilhaft im Hinblick auf die mechanischen Eigenschaften.

- Quellbeständige Polyurethanmaterialien werden in DE-A-199 27 188 beschrieben. Die Quellbeständigkeit wird durch den Einsatz einer Mischung aus Polyesterolen und
35 Polyetherolen, die 60 bis 85% Propylenoxid und 40 bis 15% Ethylenoxid enthalten, erreicht. Hybridsysteme aus Polyesterolen und Polyetherolen sind aus Gründen der schlechten Verarbeitbarkeit verbunden mit schlechten Gebrauchseigenschaften häufig unerwünscht.
- 40 EP-B-939 780 B1 beschreibt den Einsatz einer speziellen Polyetherolkomponente, die PO und EO im Verhältnis von 60:40 bis 85:15 enthält, zur Herstellung von kraftstoff-

beständiger Sicherheitskleidung und Schuhsohlen. Die offenbarten Systeme sind jedoch nur zur Herstellung von Schuhsohlen mit Dichten über 800 g/l geeignet.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, Polyurethanschaumstoffe bereit
5 zu stellen, welche

- a) über einen Dichtebereich von 250 g/l bis 1200 g/l einerseits gute Quelleigenschaften gegenüber unpolaren Medien zeigen (d.h. beispielweise geringe Volumenzunahme bei Kontakt mit unpolaren Flüssigkeiten) und die andererseits gute Hydrolyseeigenschaften aufweisen, und
- 10 b) gute mechanische Eigenschaften wie Zugfestigkeit, Weiterreißfestigkeit und Dehnung aufweisen.

Insbesondere war es Aufgabe der Erfindung, Polyurethanschaumstoffe bereit zu stellen, welche über einen Dichtebereich von 250 g/l bis 1200 g/l zur Herstellung von
15 Schuhsohlen geeignet sind, die einerseits im Hinblick auf Quellbeständigkeit die Norm EN 344-1 Punkt 4.8.9. erfüllen und andererseits im Hinblick auf Hydrolysestabilität die Norm EN 344-1 Punkt 4.8.6 oder die Alterungsbeständigkeit nach DIN 53543, Punkt 6.2 oder die Alterungsbeständigkeit nach DIN EN ISO 2440 (Schnellalterungsprüfung) erfüllen. Bevorzugt ist die Alterungsbeständigkeit nach DIN 53543, Punkt 6.2 zu
20 erfüllen.

Die Aufgabe konnte durch Polyurethanintegralschaumstoffe gelöst werden, die durch eine spezielle, hoch-EO-haltige Polyolkomponente hergestellt wurden.

25 Gegenstand der Erfindung ist somit ein Polyurethanintegralschaumstoff, erhältlich durch Umsetzung eines

- a) Polyisocyanatprepolymeren mit
- b) einer Polyetherpolyolmischung, enthaltend
- 30 b1) ein Polyetherpolyol, hergestellt durch Alkoxylierung eines difunktionellen Startermoleküls mit Ethylenoxid und Propylenoxid, wobei der Ethylenoxidanteil mehr als 50 Gew.-%, bezogen auf 100 Gewichtsprozent von Alkylenoxiden und Startermolekül, beträgt und wobei mindestens 5 % des Ethylenoxids als EO-Endcap vorhanden sind, und
- 35 b2) ein Polyetherpolyol, hergestellt durch Alkoxylierung eines drei oder vierfunktionellen Startermoleküls mit Ethylenoxid und Propylenoxid, wobei der Ethylenoxidanteil mehr als 50 Gew.-%, bezogen auf 100 Gewichtsprozent von Alkylenoxiden und Startermolekül, beträgt und wobei mindestens 5 % des Ethylenoxids als EO-Endcap vorhanden sind, und
- 40 c) Kettenverlängerungsmittel.

Bei den erfindungsgemäßen Polyurethanenintegralschaumstoffen handelt es sich im allgemeinen um Integralschaumstoffe gemäß DIN 7726. In einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die Erfindung Integralschaumstoffe auf Basis von Polyurethanen mit einer Shore Härte im Bereich von 20 bis 90 A, bevorzugt von 30 bis 80 Shore A, gemessen nach DIN 53 505. Weiterhin weisen die erfindungsgemäßen Integralschaumstoffe bevorzugt eine Zugfestigkeiten von 2 bis 20 N/mm², bevorzugt von 2,5 bis 18 N/mm², gemessen nach DIN 53504 auf. Ferner weisen die erfindungsgemäßen Integralschaumstoffe bevorzugt eine Dehnung von 100 bis 800 %, bevorzugt von 220 bis 700, gemessen nach DIN 53504 auf. Schließlich weisen die erfindungsgemäßen Integralschaumstoffe bevorzugt eine Weiterreißfestigkeit von 2 bis 45 N/mm, bevorzugt von 4 bis 38 N/mm, gemessen nach DIN 53507, auf.

Insbesondere handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Polyurethanen um elastomere Polyurethan-Weichintegralschaumstoffe.

Die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethanschaumstoffe verwendeten Polyisocyanate (a) umfassen die aus dem Stand der Technik bekannten aliphatischen, cycloaliphatischen und aromatischen Isocyanate sowie beliebige Mischungen daraus. Beispiele sind 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, die Mischungen aus monomeren Diphenylmethandiisocyanaten und höherkernigen Homologen des Diphenylmethandiisocyanats (Polymer-MDI), Tetramethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat (HDI), Toluylendiisocyanat TDI) oder Mischungen daraus.

Bevorzugt wird 4,4'-MDI und/oder HDI verwendet. Das besonders bevorzugt verwendete 4,4'-MDI kann geringe Mengen, bis etwa 10 Gew.-%, allophanat- oder uretoniminmodifizierte Polyisocyanate enthalten. Es können auch geringe Mengen Polyphenylenpolymethylenpolyisocyanat (Roh-MDI) eingesetzt werden. Die Gesamtmenge dieser hochfunktionellen Polyisocyanate sollte 5 Gew.-% des eingesetzten Isocyanates nicht überschreiten.

Die Polyisocyanate (a) können auch in Form von Polyisocyanatprepolymeren eingesetzt werden. Diese Prepolymere sind im Stand der Technik bekannt. Die Herstellung erfolgt auf an sich bekannte Weise, indem vorstehend beschriebene Polyisocyanate (a), beispielsweise bei Temperaturen von etwa 80°C, mit nachstehend beschriebenen Verbindungen mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Wasserstoffatomen (b) zum Prepolymer umgesetzt werden. Das Polyol-Polyisocyanat-Verhältnis wird im allgemeinen so gewählt, dass der NCO-Gehalt des Prepolymeren 8 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 24 Gew.-%, besonders bevorzugt 13 bis 23 Gew.-% beträgt.

Als Verbindungen mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Wasserstoffatomen (b) kommen Verbindungen in Frage, die zwei oder mehr reaktive Gruppen, ausgewählt

aus OH-Gruppen, SH-Gruppen, NH-Gruppen, NH₂-Gruppen und CH-aciden Gruppen, wie z.B. β -Diketo-Gruppen, im Molekül tragen. Je nach Wahl der Komponente (b) umfasst im Rahmen dieser Erfindung der Begriff Polyurethane allgemein Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, beispielsweise auch Polyharnstoffe.

5

Als Komponente (b) wird eine Polyetherolmischung verwendet. Die eingesetzten Polyetherpolyole werden im allgemeinen nach bekannten Verfahren, beispielsweise durch anionische Polymerisation mit Alkalihydroxiden, wie Natrium- oder Kaliumhydroxid oder Alkalialkoholaten, wie Natriummethylat, Natrium- oder Kaliummethylat oder Kaliumisopropylat als Katalysatoren und unter Zusatz mindestens eines Startermoleküls, das 2 bis 4 reaktive Wasserstoffatome gebunden enthält, oder durch kationische Polymerisation mit Lewis-Säuren, wie Antimonpentachlorid, Borfluorid-Etherat u.a. oder Bleicherde als Katalysatoren aus einem oder mehreren Alkylenoxiden, ausgewählt aus Propylenoxid (PO) und Ethylenoxid (EO), hergestellt.

15

Als Polyetherole (b) können weiterhin sogenannte niedrig ungesättigte Polyetherole verwendet werden. Unter niedrig ungesättigten Polyolen werden im Rahmen dieser Erfindung insbesondere Polyetheralkohole mit einem Gehalt an ungesättigten Verbindungen von kleiner als 0,02 meq/g, bevorzugt kleiner als 0,01 meq/g, verstanden. Derartige Polyetheralkohole werden durch Anlagerung von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und Mischungen daraus, an mindestens difunktionelle Alkohole in Gegenwart von sogenannten Doppelmetallcyanidkatalysatoren hergestellt.

25

Die Alkylenoxide können einzeln, alternierend nacheinander oder als Mischungen verwendet werden. Der Einsatz eines EO/PO-Gemisches führt zu einem Polyetherpolyol mit statistischer PO/EO-Einheiten-Verteilung. Es ist möglich, zunächst ein PO/EO-Gemisch einzusetzen und dann vor Abbruch der Polymerisation nur noch PO oder EO zu verwenden, dann erhält man ein Polyetherpolyol mit PO- bzw. EO-Endcap.

30

Als Startermoleküle kommen beispielsweise in Betracht: Wasser, organische Dicarbonsäuren, wie z.B. Bernsteinsäure, Adipinsäure, Phthalsäure und Terephthalsäure, aliphatische und aromatische, gegebenenfalls N-mono-, N,N- und N,N'-dialkylsubstituierte Diamine mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, wie z.B. gegebenenfalls mono- und dialkylsubstituiertes Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethyltetramin, 1,3-Propylendiamin, 1,3- bzw. 1,4-Butylendiamin, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5- und 1,6-Hexamethylendiamin, Anilin, Phenylendiamine, 2,3-, 2,4-, 3,4- und 2,6-Toluyldiamin und 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Diamino-diphenylmethan.

40

Als Startermoleküle kommen ferner in Betracht: Alkanolamine, wie z.B. Ethanolamin, N-Methyl- und N-Ethylethanolamin, Dialkanolamine, wie z.B. Diethanolamin, N-Methyl- und N-Ethyl-diethanolamin und Trialkanolamine wie z.B. Triethanolamin und Ammoniak.

Weiterhin eingesetzt werden zwei-, dreiwertige oder vierwertige Alkohole, wie Ethandiol, Propandiol-1,2 und -1,3, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6, Glycerin und/oder Pentaerythrit.

- 5 Bei den Bestandteilen (b1) und (b2) handelt es sich um Polyetherpolyole, die durch Alkoxylierung eines zweiwertigen bzw. drei- oder vierwertigen Startermoleküls mit Ethylenoxid und Propylenoxid hergestellt wurden. Es ist erfindungswesentlich, dass die als Bestandteile (b1) und (b2) eine Ethylenoxidgehalt von mehr als 50 Gew.-%, bezogen auf 100 Gewichtsprozent Alkylenoxid, besitzen. In einer bevorzugten Ausführung
10 führungsform weisen die Polyetherpolyole (b1) und (b2) einen Ethylenoxidanteil von 60 bis 85 Gew.-%, besonders bevorzugt von 70 bis 80 Gew.-% auf.

- Ferner ist es erfindungswesentlich, dass bei den Bestandteilen (b1) und (b2) mindestens 5 % des angelagerten Ethylenoxids als EO-Endcap vorhanden sind. In einer
15 bevorzugten Ausführungsform sind 8 bis 30 %, mehr bevorzugt 9 bis 25 %, besonders bevorzugt 10 bis 22 % des Ethylenoxids, bezogen auf 100 Gewichtsprozent Alkylenoxid, als EO-Endcap vorhanden.

- Ein wesentlicher Punkt der Erfindung ist weiterhin, dass das Polyetherpolyol (b1) durch Alkoxylierung eines zweiwertigen Startermoleküls oder eines Gemisches aus mehreren
20 zweiwertigen Startermolekülen hergestellt wird. Bevorzugt wird hier Diethylenglykol oder Propylenglycol, oder Dipropylenglycol verwendet.

- Ein wesentlicher Punkt der Erfindung ist ferner, dass das Polyetherpolyol (b1) durch Alkoxylierung eines drei- oder vierwertigen Startermoleküls oder eines Gemisches aus mehreren drei- oder vierwertigen Startermolekülen hergestellt wird. Bevorzugt werden
25 dreiwertige Startermoleküle verwendet, beispielsweise wird hier Glycerin oder Trimethylolpropan eingesetzt.

- 30 Die Mengen der Polyetherpolyole (b1) und (b2) werden bevorzugt so abgestimmt, dass das resultierende Polyetherpolyolgemisch (b) eine tatsächliche Funktionalität von 2,01 bis 2,8, bevorzugt von 2,05 bis 2,6, besonders bevorzugt 2,1 bis 2,6 aufweist. Unter "tatsächlicher" Funktionalität wird hier die Funktionalität verstanden, die sich durch Messen der tatsächlichen OH-Zahl, Messen des tatsächlichen (zahlenmittleren)
35 Molekulargewichts und anschließender Rückberechnung nach der Formel:

$$\text{Funktionalität} = \text{Molekulargewicht} \times 56100 / \text{OH-Zahl}$$

ergibt.

Im Gegensatz dazu ist die häufig in der Literatur angegebene theoretische Funktionalität zu unterscheiden, die sich aus der Funktionalität des zu alkoxylierenden Startermoleküls ergibt.

- 5 Im allgemeinen weisen die Polyetherpolyole (b1) und (b2) ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 400 bis 8000 g/mol, bevorzugt von 800 bis 6000 g/mol, besonders bevorzugt von 2000 bis 4000 g/l auf.

- 10 Als Komponente (c) werden Kettenverlängerungsmittel eingesetzt. Geeignete Kettenverlängerungsmittel sind im Stand der Technik bekannt. Bevorzugt werden 2- und 3-funktionelle Alkohole mit Molekulargewichten unter 400 g/mol, insbesondere im Bereich von 60 bis 150 g/mol, verwendet. Beispiele sind Ethylenglykol, Propylenglykol, Diethylenglykol, Butandiol-1,4, Glycerin oder Trimethylolpropan. Bevorzugt wird Monoethylenglykol verwendet.

- 15 Das Kettenverlängerungsmittel wird üblicherweise in einer Menge von 5 bis 20 Gew.-%, bevorzugt von 7 bis 16 Gew.-%, besonders bevorzugt von 9 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten (b) und (c) verwendet.

- 20 In einer bevorzugten Ausführungsform werden die Bestandteile
(b1) in einer Menge von 15 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 70 Gew.-%,
(b2) in einer Menge von 1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 1,5 bis 25 Gew.-% und
(c) in einer Menge von 5 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 9 bis 16 Gew.-%,
bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten (b) und (c), eingesetzt.

- 25 Der Umsetzung von Polyisocyanatprepolymeren (a) und der Polyolmischung (b) können gegebenenfalls noch weitere Verbindungen mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Wasserstoffatomen zugesetzt werden. Beispiele hierfür sind überwiegend PO-haltige Polyetherole oder Polymerpolyole. Es ist bevorzugt, dass der Umsetzung
30 im wesentlichen keine Polyesterpolyole zugeben werden.

- Die Umsetzung der Komponenten (a) und (b) erfolgt gegebenenfalls in Gegenwart von Treibmitteln. Als Treibmittel können allgemein bekannte chemisch oder physikalisch wirkende Verbindungen eingesetzt werden. Als chemisch wirkendes Treibmittel kann
35 bevorzugt Wasser eingesetzt werden. Beispiele für physikalische Treibmittel sind inerte (cyclo)aliphatische Kohlenwasserstoffe mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen, die unter den Bedingungen der Polyurethanbildung verdampfen. Die Menge der eingesetzten Treibmittel richtet sich nach der angestrebten Dichte der Schaumstoffe. Im allgemeinen wird das Treibmittel so eingesetzt, dass Formteildichten von 250 g/l bis 1200 g/l, bevor-
40 zugt von 250 bis 600 g/l oder von 800 bis 1200 g/l (je nach Anwendung, siehe nachstehende Ausführungen) erreicht werden.

Als Katalysatoren für die Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethanschaumstoffe werden die üblichen und bekannten Polyurethanbildungskatalysatoren eingesetzt, beispielsweise organische Zinnverbindungen, wie Zinndiacetat, Zinndioctoat, Dibutylzinn-dilaurat, und/oder stark basische Amine wie Diazabicyclooctan, Triethylamin, oder vorzugsweise Triethylendiamin oder Bis(N,N-Dimethylaminoethyl)ether. Die Katalysatoren werden vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,02 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

Die Umsetzung der Komponenten a) und b) erfolgt gegebenenfalls in Anwesenheit von (e) Hilfs- und/oder Zusatzstoffen, wie z.B. Zellreglern, Trennmitteln, Pigmenten, Verstärkungsstoffen wie Glasfasern, oberflächenaktiven Verbindungen und/oder Stabilisatoren gegen oxidativen, thermischen, hydrolytischen oder mikrobiellen Abbau oder Alterung.

Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Polyurethane Schichtsilikate. Durch den Einsatz dieser Schichtsilikate, die bevorzugt delaminiert, auch als exfoliert bezeichnet, vorliegen, kann die Quellbeständigkeit der bevorzugt mikrozelligen Polyurethanelastomeren zusätzlich verbessert werden. Als Schichtsilikate können die aus dem Stand der Technik bekannten Silikatstrukturen mit zweidimensionalen Schichten aus SiO_4 -Tetraedern eingesetzt werden (im Stand der Technik auch als Blatt- oder Phyllosilicate bekannt). Beispiele für geeignete Schichtsilikate sind Bentonit, Talk, Pyrophyllit, Glimmer, Serpentin, Kaolinit oder Gemische davon. Bevorzugt verwendet wird Bentonit. Die erfindungsgemäßen Schichtsilikate liegen bevorzugt modifiziert vor. Die Modifizierung besteht darin, dass zwischen den Schichten nach aus dem Stand der Technik bekannten Methoden Verbindungen (ii) eingelagert, d.h. interkaliert sind. Die Einlagerung erfolgt durch Austausch der im Schichtgitter der Silikate enthaltenen Kationen durch diese allgemein bekannten Verbindungen. In einer bevorzugten Ausführungsform führt die Einlagerung der Verbindungen zu modifizierten Schichtsilikaten mit einem Schichtabstand von 1 bis 2 nm. Bevorzugt handelt es sich bei der Verbindung (ii) um eine quartäre Aminoverbindung, besonders bevorzugt sind Stearylbenzyltrimethylammonium mit Gegenanion, insbesondere Stearylbenzyltrimethylammoniumchlorid und/oder Stearylbenzyltrimethylammoniumsulfat, insbesondere bevorzugt Stearylbenzyltrimethylammoniumchlorid. Die Schichtsilikate sind kommerziell bei Südchemie, Southern Clay, Nanocor und LY-TEC, Laviosa Chimica unter anderem unter den Marken Nanofil® 2, Nanofil® 32, Nanofil® 9, Nanofil® 919, Cloisite® 10A, Cloisite® 30B, SCPX 1138, SCPX 439, Dellite® 43 B erhältlich. Im allgemeinen werden die erfindungsgemäßen bevorzugt modifizierten Schichtsilikate (i), enthaltend bevorzugt (ii), in einer Menge von 0,1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt von 0,5 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,5 bis 10 Gew.-%, insbesondere von 0,8 bis 4 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Polyolkomponente eingesetzt. Durch Umsetzung der erfindungsgemäßen modifizierten Schichtsilikate mit der Polyisocyanatkomponente

werden diese exfoliert und als exfolierte Schichtsilikate in die Polyurethanmatrix eingebaut. Unter "exfoliert" wird im allgemeinen verstanden, dass der Schichtabstand der Silikatschichten derart groß ist oder dass die Schichten derart unregelmäßig angeordnet sind, so dass mit den üblichen Meßmethoden kein Schichtabstand mehr
5 bestimmt werden kann. Erfindungsgemäß besonders bevorzugt sind somit die erfindungsgemäßen Polyurethanintegralschaumstoff, die Schichtsilikate, bevorzugt modifizierte Schichtsilikate enthalten. Besonders bevorzugt liegen die Schichtsilikate exfoliert vor. Dabei können die Schichtsilikate bei der Herstellung der Integralschaumstoffe bevorzugt der Polyolkomponente zugegeben werden. Die
10 Exfolierung der Schichtsilikate kann bereits in der Polykomponente vor der Umsetzung mit den Isocyanaten erfolgen oder aber während der Umsetzung der Polyolkomponente enthaltend die Schichtsilikate mit den Isocyanaten.

Im allgemeinen wird die Komponente (a) als Isocyanatkomponente und die Komponente (b), im Gemisch mit der Komponenten (c) und gegebenenfalls Treibmitteln und Zusatzstoffen als Polyolkomponente bezeichnet.
15

Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethanintegralschaumstoffen durch Umsetzung von
20 a) Polyisocyanatprepolymeren mit
b) einer Polyolmischung, enthaltend die Bestandteile
b1) ein Polyetherpolyol, hergestellt durch Alkoxylierung eines difunktionellen Startermoleküls mit Ethylenoxid und Propylenoxid, wobei der Ethylenoxidanteil mehr als 50 Gew.-%, bezogen auf 100 Gewichtsprozent von Alkylenoxiden und Startermolekül,
25 beträgt und wobei mindestens 5 % des Ethylenoxids als EO-Endcap vorhanden sind, und
b2) ein Polyetherpolyol, hergestellt durch Alkoxylierung eines drei oder vierfunktionellen Startermoleküls mit Ethylenoxid und Propylenoxid, wobei der Ethylenoxidanteil mehr als 50 Gew.-%, bezogen auf 100 Gewichtsprozent
30 von Alkylenoxiden und Startermolekül, beträgt und wobei mindestens 5 % des Ethylenoxids als EO-Endcap vorhanden sind, und
c) Kettenverlängerungsmittel.

Die oben beschriebenen bevorzugten Ausführungsformen für den erfindungsgemäßen Polyurethanintegralschaumstoff beziehen sich ebenso auf das erfindungsgemäße Verfahren.
35

Das erfindungsgemäße Verfahren wird bevorzugt in Formen unter Verdichtung durchgeführt. Die Formen bestehen bevorzugt aus Metall, z.B. Stahl oder Aluminium, oder auch aus Kunststoff, z.B. Epoxyharz. Die Ausgangskomponenten werden
40 bei Temperaturen von 15 bis 90°C, vorzugsweise bei 20 bis 35°C gemischt, und gegebenenfalls unter erhöhtem Druck, in das (bevorzugt geschlossene) Formwerk-

zeug eingebracht. Die Vermischung kann beim Einbringen durch im Stand der Technik bekannte Hoch- oder Niederdruckmischköpfe erfolgen. Die Temperatur der Form beträgt im allgemeinen zwischen 20 und 90°C, bevorzugt zwischen 30 und 60°C.

- 5 Die Menge des in die Form eingebrachten Reaktionsgemisches wird so bemessen, dass die erhaltenen Formkörper eine Dichte von 250 bis 600 g/l oder von 800 bis 1200 g/l, bevorzugt von 400 bis 600 g/l oder von 820 bis 1050 g/l, aufweisen. Die Verdichtungsgrade der resultierenden Integralschaumstoffe, d.h. der Formkörper mit verdichteter Randzone und zelligem Kern, liegen zwischen 1,1 und 8,5, bevorzugt zwischen 1,5
10 und 7, besonders bevorzugt zwischen 2 und 6.

- Zur Herstellung von Polyurethanschaumstoffen werden im allgemeinen die Komponenten (a) und (b) in solchen Mengen zur Umsetzung gebracht, dass das Äquivalenzverhältnis von NCO-Gruppen zur Summe der reaktiven Wasserstoffatome 1:0,8 bis
15 1:1,25, vorzugsweise 1:0,9 bis 1:1,15 beträgt. Ein Verhältnis von 1:1 entspricht hierbei einem NCO-Index von 100.

- Die erfindungsgemäßen Polyurethanintegralschaumstoffe werden für Lenkräder, Sicherheitsbekleidung und bevorzugt für Schuhsohlen, insbesondere Außen-
20 schuhsohlen und Zwischenschuhsohlen, verwendet.

- Neben den erfindungsgemäßen Polyurethanschaumstoffen ist somit eine Außenschuhsohle mit einer Dichte von 800 bis 1200 g/l, bevorzugt von 820 bis 1050 g/l, enthaltend die erfindungsgemäßen Polyurethanintegralschaumstoffe Gegenstand der
25 Erfindung. Unter Dichte des Polyurethanschaumstoffs ist im Rahmen dieser Erfindung die gemittelte Dichte über den gesamten resultierenden Schaumstoff zu verstehen, d.h. bei Integralschaumstoffen bezieht sich diese Angabe auf die mittlere Dichte des gesamten Schaumstoffs inklusive Kern und Außenschicht. Die Integralschaumstoffe werden bevorzugt wie vorstehend beschrieben in einer Form hergestellt, daher spricht
30 man bei der Dichte des resultierenden Schaumstoffs auch von Formteildichte.

- Weiterhin ist eine Zwischenschuhsohle mit einer Dichte von 250 bis 600 g/l, bevorzugt von 400 bis 600 g/l, enthaltend die erfindungsgemäßen Polyurethanintegralschaumstoffe Gegenstand der Erfindung.
35

- Die erfindungsgemäßen Schuhsohlen weisen eine geringe Quellung in polaren Flüssigkeiten, beispielsweise in Benzin oder Isooktan auf. Deshalb können sie vorteilhaft zur Herstellung von kraftstoffbeständigen bzw. in Kraftstoff quellbeständigen Schuhsohlen verwendet werden.
40

Gegenstand der Erfindung ist somit die Verwendung einer erfindungsgemäßen Außenschuhsohle oder Zwischenschuhsohle zur Herstellung von quellbeständigen

Schuhsohlen, welche eine Quellung von weniger als 12 % gemäß EN 344-1 Punkt 4.8.9. zeigen und somit diese Norm erfüllen.

5 Die erfindungsgemäßen Schuhsohlen weisen weiterhin ein gutes Hydrolyseverhalten auf. Deshalb können sie vorteilhaft zur Herstellung von hydrolysestabilen und quellbeständigen Schuhsohlen verwendet werden.

10 Gegenstand der Erfindung ist somit die Verwendung einer erfindungsgemäßen Außenschuhsohle oder Zwischenschuhsohle zur Herstellung von quellbeständigen Schuhsohlen, welche die Norm EN 344-1 in den Punkten 4.8.9. und 4.8.6 erfüllt.

15 Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Außenschuhsohle oder Zwischenschuhsohle zur Herstellung von quellbeständigen Schuhsohlen verwendet, welche die Norm EN 344-1 im Punkt 4.8.9. erfüllen und die Alterungsbeständigkeit nach DIN 53 543, Punkt 6.2 und/oder DIN EN ISO 2440 (Schnellalterungsprüfung) bestehen.

Die Alterungsbeständigkeit nach DIN 53 543, Punkt 6.2 und DIN EN ISO 2440 (Schnellalterungsprüfung) wird wie folgt durchgeführt:
20 Mit den erfindungsgemäßen Polyurethanschuhsohlensystemen werden Prüfkörper in den Maßen $200 \times 200 \times 10 \pm 0,5$ mm geschäumt. Vor Beginn der Alterungsversuche werden die Ausgangswerte der Zugfestigkeit und Dehnung nach DIN 53 504 und der Weiterreißfestigkeit nach DIN 53 507 bestimmt. Die Probekörper werden danach einem Alterungstest bei 70°C unter Wasser unterzogen. Die Probennahme erfolgt nach 7 und 14 Tagen. Die Restzugfestigkeit der Proben muss 100 % des Ausgangswertes
25 betragen.

Beispiele

Verwendete Einsatzstoffe:

- 5 Polyol 1: Polyether-Polyol, OHZ=42, nominale Funktionalität $f=3$, Verhältnis von EO/PO=75/25, EO-cap von 10 Gew.-%
- Polyol 2: Polyether-Polyol, OHZ=51, nominale Funktionalität $f=2$, Verhältnis von EO/PO = 71/29, EO-cap von 15 Gew.-%
- 10 Polyol 3: Polyether-Polyol, OHZ=29, nominale Funktionalität = 2, Verhältnis von PO/EO = 80/20, EO-cap
- Polyol 4: Polyether-Polyol, OHZ=35, nominale Funktionalität = 3, Verhältnis von PO/EO = 85/15, EO-cap
- Polyol 5: Polyether-Polyol, OHZ=27, nominale Funktionalität = 2,49, Verhältnis von PO/EO = 80/20, EO-cap
- 15 KV 1: Monoethylenglykol
- KV 2: 1,4-Butandiol
- Stabilisator: Dabco DC 193® (Air Products)
- K1: Zinn-Katalysator,
- K2: Amin-Katalysator,
- 20 Tixogel: sphärische SiO₂ Nanopartikel der Firma Südchemie
- Cloisite 30B: Nano-Schichtsilikat der Firma Südchemie

ISO 500®, ISO 137/28®, ISO MP102®:

- 25 Isocyanat-Prepolymere der Firma Elastogran auf Basis von 4,4'-MDI, einem Polyether-Polyol

NCO-Gehalt=18,0% für ISO 137/28®, 22,9% für MP102® sowie 20,4 % für ISO 500®

Herstellung der Integralschaumstoffe:

- 30 Die A- und B-Komponenten wurden in den in den Beispielen beschriebenen Mischungsverhältnissen (siehe Tabelle 1) bei 23°C intensiv vermischt und die Mischung in ein auf 50°C temperiertes, plattenförmiges Formwerkzeug aus Aluminium mit den Abmessungen 20 x 20 x 1 cm in einer solchen Menge eingebracht, dass
- 35 nach dem Aufschäumen und Aushärten im geschlossenen Formwerkzeug eine Integralschaumstoffplatte resultierte.

Tabelle 1: Übersicht Systeme

Polyolmischung	V1	V2	V3	V4	1a	1b	1c	2	3	4	5
Polyol 1					22,3	23,0	14,0	17,4	1,7	23,0	23
Polyol 2					60,3	42,6	68,8	21,5	84,5	42,6	42
Polyol 3	26,6		26,6	26,6							
Polyol 4	13,3	46,2	13,3	13,3							
Polyol 5	42,3	45,5	42,3	42,3		18,7		50,2		18,7	18
Stabilisator	0,3	0,15	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,25	0,3	0,
KV 1	1,4	6,3	1,4	1,4	13,7	11,8	14	9,17	13,5	11,8	11
KV 2	12,7		12,7	12,7	1,0	1,0	1			1,0	1,
K 2	2,4	1,3	2,4	2,4	2,0	2,0	2,0	1,4	1,3	2,0	2,
K 1	0,05	0,03	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,04	0,05	0,0
Wasser	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,2	0,2	0,4	0,
Tixogel			10							2	
Cloisite 30B				10							2
Isocyanat-Komponente -	ISO 137/17 [®]	MP102 [®]	ISO 137/17 [®]	ISO 137/17 [®]	ISO 137/28 [®]	ISO 137/28 [®]	ISO 137/28 [®]	MP102 [®]	ISO 500 [®]	ISO 137/28 [®]	ISO 137/28 [®]
MV A:B = 100 * x	124	74	124	124	140	129	98	74	113	129	12

Verarbeitung:

5

Bei allen Versuchen wurden Schaumstoffe mit frei geschäumten Dichten von 260 bis 300 g/l hergestellt. Bei doppelter Verdichtung ergeben sich damit Formteildichten von 550 bis 600g/l. Alle Versuche wiesen vergleichbare Startzeiten, Steigzeiten und Knickzeiten auf. Die Dimensionsstabilität nach Entformung ist bei allen Versuchen vergleichbar. Wichtige mechanische Kenngrößen wie Zugfestigkeit, Dehnung oder Dauerbiege-Eigenschaften sind ebenfalls vergleichbar.

10

Tabelle 2 gibt eine Übersicht über die Verarbeitungseigenschaften und mechanischen Eigenschaften der Systeme.

Tabelle 2: Übersicht Verarbeitungseigenschaften und mechanische Eigenschaften

5

Versuch	V1	V2	V3	V4	1a	1b	1c	2	3	4	5
Dauerbiege-Test*	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Quellung	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+
Hydrolysestabilität	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

* + = Risserweiterung nach 100 kZyklen < 2mm

Tabelle 3 beschreibt die Wirkung von Nanomaterialien auf das Quellverhalten ausgewählter Systeme.

10

Tabelle 3: Quellung bei Einsatz von Nanomaterialien

Teile	V3 (Tixogel in V1)	V4 (Cloisite 30B in V1)	5 (Cloisite 30B in 1b)	4 (Tixogel in 1b)
0	18,6	18,6	7,6	7,6
0,5			6,5	8,4
0,7			6,4	
2			6,8	8,3
10	18,7	17,8		

Die Bestimmung der Messwerte erfolgt nach folgenden Vorschriften:

- 15 Dauerbiege-Test nach DIN 53 543, Quellung nach DIN EN 344-1, Hydrolysestabilität nach DIN 53 543, Punkt 6.2.

Patentansprüche

1. Polyurethanintegralschaumstoff, erhältlich durch Umsetzung eines
 - a) Polyisocyanatprepolymere mit
 - b) einer Polyetherpolyolmischung, enthaltend die Bestandteile
 - b1) ein Polyetherpolyol, hergestellt durch Alkoxylierung eines difunktionellen Startermoleküls mit Ethylenoxid und Propylenoxid, wobei der Ethylenoxidanteil mehr als 50 Gew.-%, bezogen auf 100 Gewichtsprozent von Alkylenoxiden und Startermolekül, beträgt und wobei mindestens 5 % des Ethylenoxids als EO-Endcap vorhanden sind, und
 - b2) ein Polyetherpolyol, hergestellt durch Alkoxylierung eines drei oder vierfunktionellen Startermoleküls mit Ethylenoxid und Propylenoxid, wobei der Ethylenoxidanteil mehr als 50 Gew.-%, bezogen auf 100 Gewichtsprozent von Alkylenoxiden und Startermolekül, beträgt und wobei mindestens 5 % des Ethylenoxids als EO-Endcap vorhanden sind, und
 - c) Kettenverlängerungsmittel.
2. Polyurethanintegralschaumstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Bestandteile
 - (b1) in einer Menge von 15 bis 80 Gew.-%,
 - (b2) in einer Menge von 1 bis 30 Gew.-% und
 - (c) in einer Menge von 5 bis 20 Gew.-%,bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten (b) und (c), eingesetzt werden.
3. Polyurethanintegralschaumstoff nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Bestandteile (b1) und (b2) einen Ethylenoxidanteil von 60 bis 85 Gew.-% aufweisen.
4. Polyurethanintegralschaumstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um Integralweichschaumstoffe auf Basis von Polyurethanen mit einer Shore Härte im Bereich von 20-90 A, einer Zugfestigkeiten bis 20 N/mm², einer Dehnung bis 800 % und Weiterreißfestigkeit bis 45 N/mm handelt.
5. Polyurethanintegralschaumstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Polyurethanintegralschaumstoff Schichtsilikate enthält.
6. Polyurethanintegralschaumstoff nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Schichtsilikate exfoliert sind.

7. Verfahren zur Herstellung von Polyurethanintegralschaumstoffen durch Umsetzung von
- a) Polyisocyanatprepolymeren mit
 - b) einer Polyolmischung, enthaltend die Bestandteile
- 5 b1) ein Polyetherpolyol, hergestellt durch Alkoxylierung eines difunktionellen Startermoleküls mit Ethylenoxid und Propylenoxid, wobei der Ethylenoxidanteil mehr als 50 Gew.-%, bezogen auf 100 Gewichtsprozent von Alkylenoxiden und Startermolekül, beträgt und wobei mindestens 5 % des Ethylenoxids als EO-Endcap vorhanden sind, und
- 10 b2) ein Polyetherpolyol, hergestellt durch Alkoxylierung eines drei oder vierfunktionellen Startermoleküls mit Ethylenoxid und Propylenoxid, wobei der Ethylenoxidanteil mehr als 50 Gew.-%, bezogen auf 100 Gewichtsprozent von Alkylenoxiden und Startermolekül, beträgt und wobei mindestens 5 % des Ethylenoxids als EO-Endcap vorhanden sind, und
- 15 c) Kettenverlängerungsmittel.
8. Außenschuhsohle mit einer Dichte von 800 bis 1200 g/l, enthaltend Polyurethanintegralschaumstoffe gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6.
- 20 9. Zwischenschuhsohle mit einer Dichte von 250 bis 600 g/l, enthaltend Polyurethanintegralschaumstoffe gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6.
10. Verwendung einer Außenschuhsohle gemäß Anspruch 8 oder einer Zwischenschuhsohle gemäß Anspruch 9 zur Herstellung quellbeständigen Schuhsohlen, welche eine Quellung von weniger als 12 % gemäß EN 344-1 Punkt 4.8.9. zeigen.
- 25 11. Verwendung einer Außenschuhsohle gemäß Anspruch 8 oder einer Zwischenschuhsohle gemäß Anspruch 9 zur Herstellung quellbeständigen und hydrolysestabilen Schuhsohlen, welche die Norm EN 344-1 Punkten 4.8.9. und 4.8.6 erfüllt.
- 30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/001756

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08G18/48 C08G18/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 40 32 148 A1 (BAYER AG, 5090 LEVERKUSEN, DE; BAYER AG, 51373 LEVERKUSEN, DE) 16 April 1992 (1992-04-16) page 2, line 56 - page 3, line 17 page 4, line 15 - page 4, line 25 table 1 claim 1	1-11
A	US 6 329 441 B1 (OKUBO MAKOTO ET AL) 11 December 2001 (2001-12-11) column 2, line 38 - column 3, line 21 table 1 claim 1	1-11
	----- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 April 2005

Date of mailing of the international search report

12/05/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer:

Heidenhain, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/001756

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 98/23659 A (BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; BRECHT, KLAUS; ARNTZ, HANS-DETLEF; JOHN, BER) 4 June 1998 (1998-06-04) page 3, line 3 - page 3, line 18 table 2 claims 1,2	1-11
A	DE 102 27 187 A1 (BASF AG) 8 January 2004 (2004-01-08) paragraph '0039! claims 1,2,4	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/001756

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4032148	A1	16-04-1992	NONE	
US 6329441	B1	11-12-2001	CN 1118501 C DE 69804507 D1 DE 69804507 T2 EP 1042384 A1 WO 9933893 A1 JP 3560317 B2 JP 11255860 A	20-08-2003 02-05-2002 21-11-2002 11-10-2000 08-07-1999 02-09-2004 21-09-1999
WO 9823659	A	04-06-1998	DE 19648509 A1 AU 5551398 A CN 1237986 A ,C DE 59706407 D1 WO 9823659 A1 EP 0939780 A1 ES 2172824 T3 IL 129858 A JP 2001506676 T KR 2000057180 A PT 939780 T TR 9901098 T2 TW 460497 B US 2002013377 A1	28-05-1998 22-06-1998 08-12-1999 21-03-2002 04-06-1998 08-09-1999 01-10-2002 29-05-2003 22-05-2001 15-09-2000 31-07-2002 21-07-1999 21-10-2001 31-01-2002
DE 10227187	A1	08-01-2004	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/001756

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08G18/48 C08G18/10

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 40 32 148 A1 (BAYER AG, 5090 LEVERKUSEN, DE; BAYER AG, 51373 LEVERKUSEN, DE) 16. April 1992 (1992-04-16) Seite 2, Zeile 56 - Seite 3, Zeile 17 Seite 4, Zeile 15 - Seite 4, Zeile 25 Tabelle 1 Anspruch 1	1-11
A	US 6 329 441 B1 (OKUBO MAKOTO ET AL) 11. Dezember 2001 (2001-12-11) Spalte 2, Zeile 38 - Spalte 3, Zeile 21 Tabelle 1 Anspruch 1	1-11



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

29. April 2005

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

12/05/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Heidenhain, R

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/001756

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 98/23659 A (BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; BRECHT, KLAUS; ARNTZ, HANS-DETLEF; JOHN, BER) 4. Juni 1998 (1998-06-04) Seite 3, Zeile 3 - Seite 3, Zeile 18 Tabelle 2 Ansprüche 1,2 -----	1-11
A	DE 102 27 187 A1 (BASF AG) 8. Januar 2004 (2004-01-08) Absatz '0039! Ansprüche 1,2,4 -----	1-11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/001756

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4032148	A1	16-04-1992	KEINE
US 6329441	B1	11-12-2001	CN 1118501 C 20-08-2003
		DE 69804507 D1	02-05-2002
		DE 69804507 T2	21-11-2002
		EP 1042384 A1	11-10-2000
		WO 9933893 A1	08-07-1999
		JP 3560317 B2	02-09-2004
		JP 11255860 A	21-09-1999
WO 9823659	A	04-06-1998	DE 19648509 A1 28-05-1998
		AU 5551398 A	22-06-1998
		CN 1237986 A ,C	08-12-1999
		DE 59706407 D1	21-03-2002
		WO 9823659 A1	04-06-1998
		EP 0939780 A1	08-09-1999
		ES 2172824 T3	01-10-2002
		IL 129858 A	29-05-2003
		JP 2001506676 T	22-05-2001
		KR 2000057180 A	15-09-2000
		PT 939780 T	31-07-2002
		TR 9901098 T2	21-07-1999
		TW 460497 B	21-10-2001
		US 2002013377 A1	31-01-2002
DE 10227187	A1	08-01-2004	KEINE